第 28 卷　第 5 期　　腐蚀科学与防护技术　　Vol.28　No.5
2016年 9 月　　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　　Sep.　2016

2024铝合金表面无铬钛锆转化膜的制备与性能

李庆鹏[1,2]　许　茜[1]　晏智强[2,3]　张　博[2]　刘建国[2]　严川伟[2]

1. 东北大学材料与冶金学院　沈阳　110142;
2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护实验室　沈阳　110016;
3. 沈阳工业大学理学院　沈阳　110870

摘要：采用钛酸盐和锆酸盐为主盐，开发了一种应用于2024铝合金表面的无铬钛锆转化膜。通过扫描电镜(SEM)、能谱分析 (EDS)、中性盐雾实验、动电位极化曲线和电化学阻抗谱对转化膜的表面形貌、成分及耐蚀性能进行了表征和分析。结果表明：制备的无铬钛锆转化膜由微米级的微小颗粒组成，膜层均匀平整，无明显缺陷；无铬钛锆转化处理后的2024铝合金，经中性盐雾168 h，无明显腐蚀产物产生；钛锆转化膜具有较低的腐蚀电流和一定的钝化能力，可有效的提高铝合金的耐蚀性能。

关键词：2024铝合金　钛锆转化膜　耐蚀性能

中图分类号：TG172　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002-6495(2016)05-0475-05

Preparation and Performances of Chromium-free Titanate-zirconate Conversion Coating on 2024 Aluminum Alloy

LI Qingpeng[1,2], XU Qian[1], YAN Zhiqiang[2,3], ZHANG Bo[2], LIU Jianguo[2], YAN Chuanwei[2]

1. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110142, China;
2. Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
3. School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China

Abstract: A novel chromium-free titanate-zirconate conversion coating on 2024 aluminum alloy was prepared, the corrosion resistance of the coatings was evaluated by means of potentiodynamic measurement, NSS test and AC impedance spectra. The morphology and composition of the coatings were characterized by means of SEM with EDS. The results showed that the titanate - zirconate conversion coating is made up of micro particles and shows a smooth flat surface with a few defects. After NSS test for 168 h, only a little corrosion products can be observed on the surface of the titanate-zirconate conversion coating on 2024 aluminum alloy, implying that the conversion coating possesses passivation ability to a certain extent. Therefore, the prepared chromium-free titanate-zirconate conversion coating can provide excellent corrosion protection for 2024 aluminum alloy efficiently.

Key words: 2024 aluminum alloy, non-chromium Ti-Zr conversion coating, corrosion resistance

定稿日期：2016-01-08

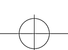
作者简介：李庆鹏，男，1984年生，博士生

通讯作者：李庆鹏，E-mail：qpli@imr.ac.cn，研究方向为环保化防护技术

DOI：10.11903/1002.6495.2015.373

1 前言

上世纪90年代前，各国大量采用铬酸盐[1]化学转化，作为航空铝合金及其表面涂装的有效处理工艺技术，该技术处理成本低、操作及维护方便，且铬



酸转化膜具有防护性能好和与有机涂层易配套的特点，已经形成了基于铬酸盐化学转化处理、有机涂层配套的军标体系。

然而，六价铬作为一种被RoHS指令等环保法规明令禁止的物种 (致癌物种)，不允许在工业产品及工业生产过程中出现。因此铝合金表面的铬酸盐转化技术，尽管防护效果较好，但膜层含有的六价铬将对施工人员、机内工作人员造成严重的人身伤害。因此，环保化的无铬转化处理就成为铝合金表面防护技术发展的必然趋势[2-7]。

近年来，国内外对铝合金的无铬处理技术进行了大量研究，一些新的工艺应运而生，如钛锆钝化、稀土盐钝化、高锰酸盐钝化、钼酸盐钝化、锂酸盐钝化、单宁酸钝化、磷酸盐钝化、有机物钝化等，但目前尚无一种无铬化技术能够完全替代铬酸盐处理工艺。相对而言，Ti或 (和) 锆的钝化工艺被认为是最有望替代铬酸盐钝化的方法[1]。另外，国内外学者还针对不同的铝合金制备出相应的钛锆转化技术，但总体上性能都无法与铬酸盐技术相媲美[7,8]，尤其是在含Cu量较高的2系和7系铝合金表面。本文采用无Cr的钛锆转化技术对2024铝合金进行表面处理，在2024铝合金表面获得了性能优异的转化膜，对膜层的形貌、盐雾性能以及电化学防护机制进行研究，旨在开发出取代六价铬转化的铝合金表面处理技术。

2 实验方法

试样材料为1 mm厚的2024铝合金板，主要成分 (质量分数，%) 如下：Si 0.13，Fe 0.28，Cu 4.65，Mn 0.56，Mg 1.63，Zn＜0.2，Cr＜0.1，Ti＜0.1，余量Al。中性盐雾实验试样尺寸为100 mm×50 mm，电化学性能测试试样尺寸为50 mm×50 mm。2024铝合金样片分别用400#，800#和1000#水磨砂纸逐级打磨，然后经碱洗 (NaOH 25 g/L，Na_2CO_3 20 g/L，Na_2SiO_3 5 g/L，表面活性剂1 g/L，水余量) 室温3~5 min，酸洗 (HF 10 g/L，H_2SO_4 60 g/L，HNO_3 10 g/L，HCl 10 g/L，水余量) 室温3~5 min后将试样浸入转化液中，室温5~20 min即可得到无铬钛锆转化膜。转化液的组分及含量为：氟钛酸3.0~5.0 g/L，氟锆酸1.0~2.0 g/L，促进剂0.5~1.0 g/L，缓释剂0.1~0.5 g/L，氧化剂2.0~3.0 g/L，转化液的pH值在4~5之间。

形貌分析采用XL-30FEG型号的场发射扫描电镜 (SEM)，并辅以能谱分析 (EDS) 对转化膜的成分进行分析。

动电位极化曲线采用Princeton M273恒电位仪及M352软件进行测试，扫描速率为50 mV/min，测试采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂片，以转化膜处理的铝合金为研究电极，电极面积为1.77 cm^2，腐蚀介质为5%NaCl水溶液。采用CorrView软件进行数据分析。

阻抗谱测试采用EG&G公司的M273恒电位仪及5210锁相放大器组成的M398电化学阻抗测量系统，测试频率范围为10^{-2}~10^5 Hz。正弦交流波信号的振幅为10 mV。测试采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂片，以转化膜处理的铝合金为研究电极，电极面积为3.14 cm^2，腐蚀介质为5%的NaCl水溶液。每次测试前需待开路电位 (OCP) 稳定后再进行测试。阻抗数据经计算机采集后，用ZSimpwin软件进行数据处理。

中性盐雾实验 (NSS) 根据GB/T 10125-2012进行，设备采用HDYW-120型号盐雾箱。NaCl溶液按标准进行配制，为5%NaCl溶液。试样进行盐雾实验之前，需进行标号，经过表面处理后的试样进行封样，定期取样拍照。

3 结果与讨论

3.1 表面形貌分析

图1为2024铝合金表面钛锆转化膜的宏观照片和微观形貌照片，从图1a中可以看出转化膜呈灰色，表面平整，无明显缺陷。从图1b可以看出铝合金表面形成的转化膜是由微米级的微小颗粒组成，可以清晰的看见颗粒之间存在一些孔洞。从图2可以看出转化膜主要由C，O，F，Na，Al，Ti，Mn及Zr组成。

3.2 中性盐雾实验

由图3可以看出，2024铝合金表面转化膜经过168 h中性盐雾实验后，样品表面无明显腐蚀产物产生。未经表面处理的2024铝合金2 h中性盐雾实验后，表面即出现黑斑和点蚀，当盐雾时间达到23 h时，试片的边缘变为红色，铝合金出现严重腐蚀，红色为2024铝合金中Cu的溶解[11]。

3.3 动电位极化曲线分析

图4和表1为钛锆转化膜和基体在5%NaCl溶液中的极化曲线与拟合参数。可以看出，转化膜的腐蚀电位较基体降低了170 mV，腐蚀电流也降低一个数量级，极化电阻变大 (表1)；转化膜在阳极区有一明显的宽钝化区，说明膜层对局部腐蚀不敏感，具有良好的耐点蚀性能[1]；此外，较宽的钝化区和较低的腐蚀电流密度还说明，铝合金表面沉积钛锆转化膜后，电极表面电子迁移和铝合金溶解更难发生，腐蚀过程受阻[1]。以上分析表明，钛锆转化膜可以有效地提高2024铝合金的耐蚀性能。

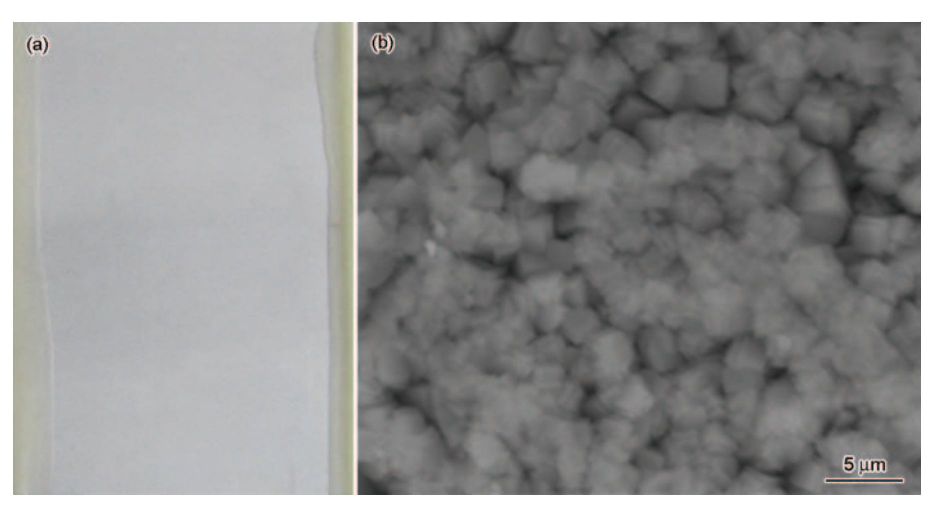


图1 钛锆转化膜表面形貌

Fig.1 Macrograph (a) and microscopic (b) morphologies of Ti-Zr conversion coating

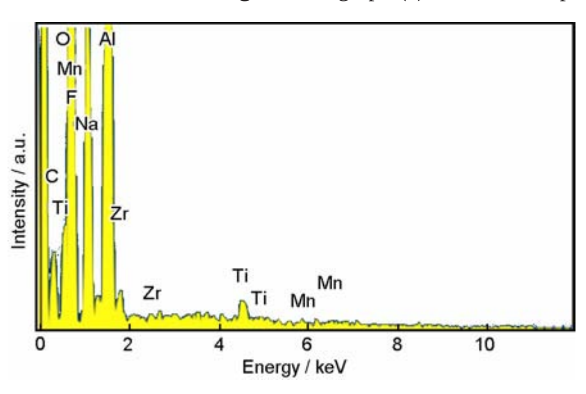


图2 转化膜表面EDS结果

Fig.2 EDS illustration of Ti-Zr conversion coating

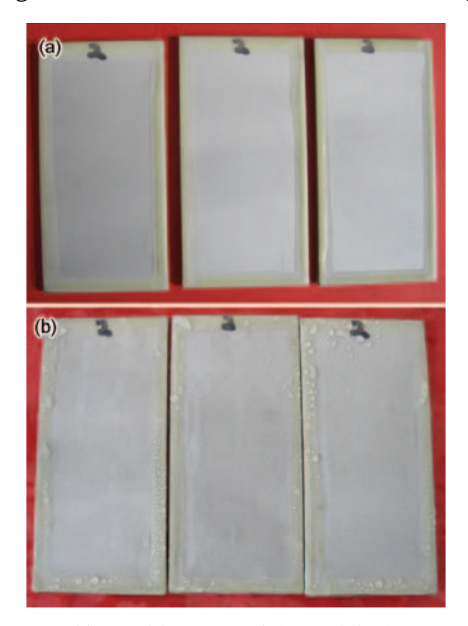


图3 钛锆转化膜样品168 h中性盐雾实验前后照片

Fig.3 Photographs of Ti-Zr conversion coating before (a) and after NSS test for 168 h (b)

图5和表2为钛锆转化膜和基体经过168 h中性盐雾实验后在5%NaCl溶液中的极化曲线和拟合参数。可以看出，经过168 h的中性盐雾实验，转化膜的

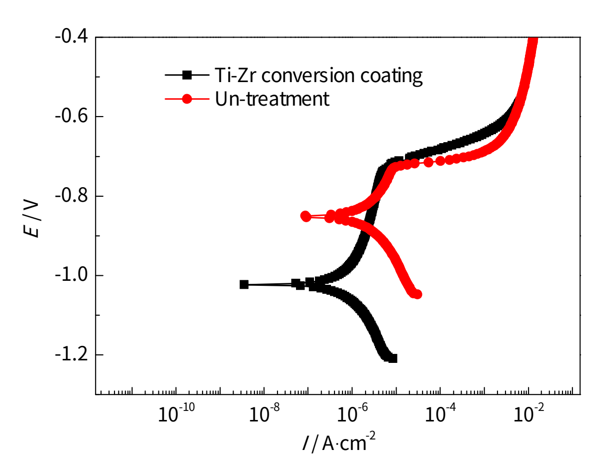


图4 样品在5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves for 2024 aluminum alloy with Ti-Zr conversion and un-treatment in 5% NaCl solution

表1 极化曲线参数

Table 1 Electrochemical parameters obtained from polarization curves

Sample	R_p / Ω·cm^2	E_{corr} / V	I_{corr} / A·cm^{-2}
Ti-Zr conversion coating	4.788×10^4	−1.022	5.4484×10^{-7}
Un-treatment	1.364×10^4	−0.852	1.9120×10^{-6}

腐蚀电位升高了436 mV，腐蚀电流降低了两个数量级，极化电阻增加了一个数量级，说明此时转化膜在腐蚀过程中呈现出明显的钝化功能，膜层的耐蚀性能随腐蚀的进行，逐渐提高，可为2024铝合金提供持续的保护；而铝合金基体腐蚀电位略有升高，腐蚀电流降低了两个数量级，极化电阻增加了一个数量级，这是由于铝合金的腐蚀产物膜对基体的防护作用。

3.4 电化学阻抗谱 (EIS) 分析

图6是转化膜在5%NaCl中不同浸泡时期的典型Nyquist图。浸泡初期Nyquist曲线体现出一个压

扁的容抗弧，表现为两个时间常数，第一个时间常数 (高频部分的容抗弧) 反映的是转化膜膜层信息，与膜层的电阻和电容相关，第二个时间常数 (低频部分的容抗弧) 则反映膜层下基体腐蚀反应的信息，与反应电阻和双电层电容有关[3-10]。在浸泡初期，腐蚀介质就已经开始向转化膜中渗透，但由于转化膜具有一定的钝化作用，腐蚀介质到达基体表面后，迅速生成致密的保护性产物，因此到浸泡后期，随着浸泡时间的延长，转化膜的阻抗值 (Nyquist 曲线的圆弧直径) 逐渐增加，当浸泡时间为144 h时，阻抗圆弧直径达到最大，同时，阻抗谱上呈现出明显的扩散阻抗特征，说明腐蚀介质透过膜层的阻力较大，转化膜表现出较好的耐蚀性能。这也与Bode图中 (图7) 模值|Z|的变化规律一致，即膜层的模值逐渐升高近一个数量级。通过对阻抗谱的拟合可知，浸泡1 h，膜层电阻 R_p 为 4.913×10^4 Ω，当浸泡144 h时，膜层电阻为 4.880×10^5 Ω，提高了一个数量级。

图8为铝合金钛锆转化膜EIS的等效电路图。

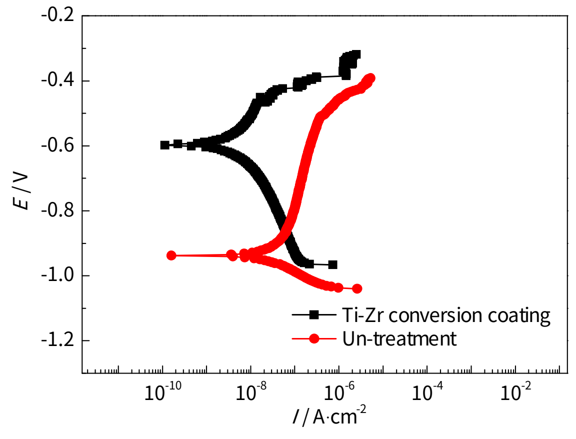


图5 样品在5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves for 2024 aluminum alloy with Ti-Zr conversion coating and un-treatment in 5% NaCl solution after NSS test for 168 h

表2 极化曲线参数

Table 2 Electrochemical parameters obtained from polarization curves

Sample	R_p / Ω·cm^2	E_{corr} / V	I_{corr} / A·cm^{-2}
Ti-Zr conversion coating	7.806×10^6	−0.597	3.342×10^{-9}
Un-treatment	7.593×10^5	−0.937	3.436×10^{-9}

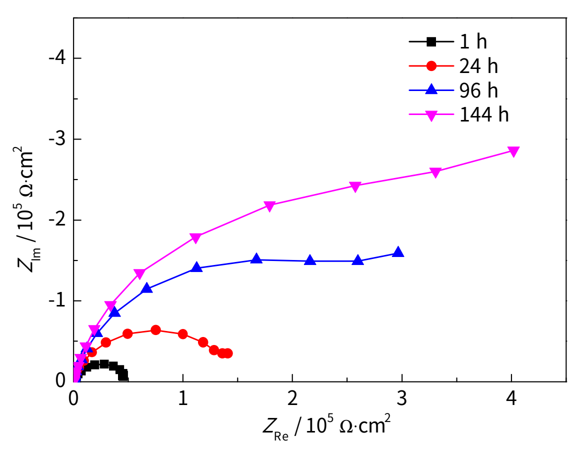


图6 转化膜在5%NaCl溶液中不同浸泡时期的典型Nyquist图

Fig.6 Nyquist plot for Ti-Zr conversion coating in 5% NaCl solution with different immersion time

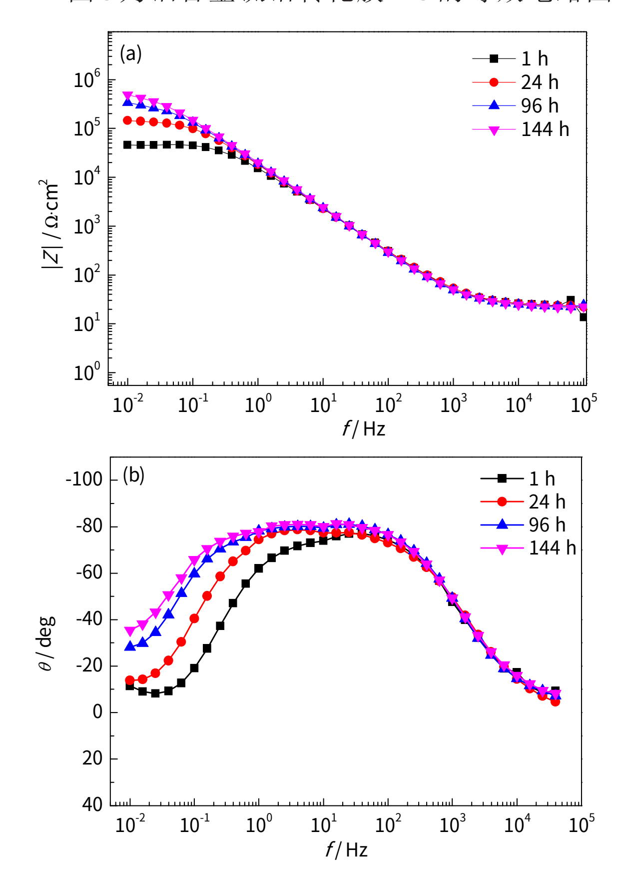


图7 转化膜在5%NaCl溶液中不同浸泡时期的典型Bode图

Fig.7 Impedance module (a) and phase angle (b) Bode plot for Ti-Zr conversion coating in 5% NaCl solution with different immersion time

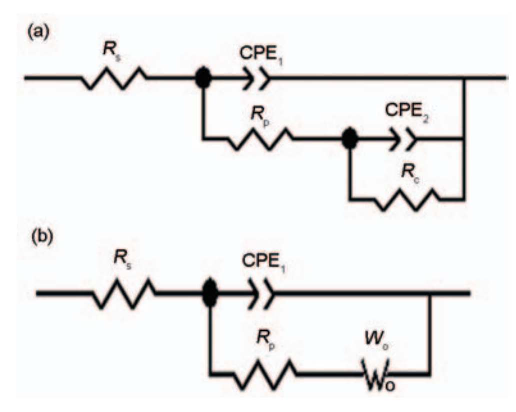


图8 转化膜对应等效电路

Fig.8 Electrical equivalent circuit for conversion coatings: (a) beginning of immersion; (b) middle and late of immersion

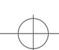


图8a为浸泡初期拟合电路，图8b为浸泡中后期拟合电路。其中，R_s为溶液电阻；CPE_1为膜层表面/介质界面常相位角元件；R_p为膜层电阻；CPE_2，R_c分别为膜层孔隙内界面反应常相位角元件和反应电阻，W_o为Warburg扩散。

4 结论

(1) 以钛酸盐，锆酸盐为主盐，在2024铝合金表面制备了无铬钛锆转化膜，经168 h中性盐雾实验后，表面无明显腐蚀产物产生，表现出较好的耐蚀性能。

(2) 制备的无铬钛锆转化膜由微米级的微小颗粒组成，膜层均匀平整，无明显缺陷；转化膜主要由C，O，F，Na，Al，Ti，Mn，Zr组成。

(3) 2024表面钛锆转化膜具有一定的钝化功能，随腐蚀的进行膜层防护作用提高，可以为铝合金提供有效的防护。

参考文献

[1] 刘宁华, 李文芳, 杜军. 6063铝合金着色钛锆转化膜结构和耐蚀性能的研究 [J]. 表面技术, 2010, 39(5): 45

[2] 汪亮, 宣天鹏, 周赟等. 铝合金表面新型硅烷膜的制备及表面形貌研究 [J]. 电镀与精饰, 2012, 34(3): 13

[3] 易爱华, 李文芳, 杜军等. 铝合金表面有色钛/锆转化膜的成膜机理及性能术 [J]. 华南理工大学学报, 2012, 40(1): 101

[4] Smit M A, Hunter J A, Sykes J M, et al. Effect of organic additives on the performance of titanium-based conversion coatings [J]. Corros. Sci., 2003, 45: 1903

[5] Nordlien J H, Walmsley J C. Formation of a zirconium- titanium based conversion layer on AA6060 aluminium [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 153: 72

[6] 王成, 江峰. LYl2铝合金铈化学转化膜的结构及耐蚀性研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(2): 82

[7] 罗坤英, 余国强, 李大旭等. 环保型铝及铝合金表面化学转化工艺及性能研究 [J]. 材料保护, 2006, 39(10): 74

[8] Zuo X, Li W F, Mu S L, et al. Investigation of composition and structure for a novel Ti-Zr chemicalconversion coating on 6063 aluminum alloy [J]. Prog. Org. Coat., 2015, 87: 61

[9] 张凯, 李文芳, 杜军. 含HF_2^-盐对铝合金稀土转化膜耐蚀性能及膜层结构研究 [J]. 功能材料, 2010, 41(3): 512

[10] Andreatta F, Turco A, De Graeve I, et a1. SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre- treatment on AA6016 aluminum alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201: 7668

[11] 王娜娜. 2024铝合金表面氟铝酸盐转化膜的改性研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012

